第27卷 第3期
2015年5月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.3
May 2015

表面离子渗氮对X80钢在鹰潭土壤模拟溶液中腐蚀行为的影响

孙彦伟 陈 吉 许志显 陈晓明

辽宁石油化工大学机械工程学院 抚顺 113001

摘要：对X80管线钢表面进行离子渗氮，研究其在酸性鹰潭土壤模拟溶液中的腐蚀行为。电化学和腐蚀失重实验的结果表明：浸泡相同时间，经离子渗氮的试样比X80钢更耐蚀，其腐蚀速率小于X80钢。离子渗氮处理使X80钢表面生成了ε相和γ'相，可显著提高腐蚀电位，使腐蚀反应更难发生；氮化物及钢中固溶氮原子，可显著降低自腐蚀电流密度，降低腐蚀反应速率。随浸泡时间的增加，经离子渗氮的试样表面的自腐蚀电流密度单调增加，源于表面腐蚀产物膜致密性差，易形成微孔和缝隙，加速腐蚀。

关键字：X80管线钢 离子渗氮 土壤模拟溶液 耐蚀性 腐蚀失重

中图分类号：TG172 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-6495(2015)03-0237-06

Effect of Surface Plasma Nitriding on Corrosion Resistance of X80 Pipeline Steel in a Simulated Soil Solution of Yingtan Area

SUN Yanwei, CHEN Ji, XU Zhixian, CHEN Xiaoming

Department of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China

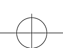
Abstract: The corrosion resistance of X80 pipeline steel modified by using plasma nitriding technique was investigated in a simulated soil solution of the Yingtan area in the south-east of China. The results show that the as-plasma nitriding treated steel exhibit higher corrosion resistance rather than the bare X80 steel. The nitriding treatment resulted in the formation of a surface layer composed of nitrides of ε phase and γ' phase as well as solved nitrogen, which could not only shift the corrosion potential positively, but also reduce greatly the corrosion current density, thus lowering the corrosion velocity. The corrosion current density of the as-plasma nitriding treated steel increases with the increasing immersion time. However, for the long term, micro-pores and cracks could occur in the corrosion product film, thereby the corrosion was accelerated.

Key words: X80 pipeline steel, plasma nitriding, simulated soil solution, corrosion resistance, corrosion mass loss

1 前言

大管径、耐高压已成为21世纪油气输运管线钢的发展趋势[1]。X80钢因具有较高的强度和良好的韧性被广泛应用到油气输运管线工程中，国内外对其腐蚀行为已进行了大量研究[2-6]。土壤腐蚀是埋地管道破坏的重要原因之一，也是工程中急需解决的实际问题[7]。一般认为，埋地管线钢在土壤环境中受力学、化学、电化学和物理环境的综合作用，其腐蚀过程是一个极其复杂的过程。据统计[8,9]，埋地管道腐蚀发生的事故，平均每年就发生5次。

定稿日期：2014-09-05
基金项目：辽宁省自然科学基金项目(201202127)资助
作者简介：孙彦伟，男，1989年生，硕士生
通讯作者：陈吉，E-mail: jchen_Lsu@qq.com，研究方向为过程装备新型材料与设备腐蚀防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.227



我国西气东输二线工程全部采用X80钢，沿途穿越了碱性、中性和酸性等不同pH值类型的土壤，土壤的酸碱度对管线钢表面腐蚀产物膜的影响直接影响管线的安全运行[10]。其中，江西鹰潭地区的土壤是我国酸性土壤的典型代表，其pH值为4.7腐蚀性极大。胥聪敏等[11]研究了原始态与退火态X80钢在鹰潭土壤模拟溶液中的腐蚀行为，发现退火使X80钢的耐蚀性变差。赵博等[12]研究了酸性土壤中的模拟后期滞留溶液对X80钢腐蚀行为的影响，发现后期滞留溶液比本体溶液和前期溶液的腐蚀行更严重。梁平等[13]研究了覆有短期腐蚀产物膜的X80钢在鹰潭土壤模拟溶液中的腐蚀行为，得出腐蚀产物膜加速了腐蚀速率。

离子渗氮是一种传统的材料表面改性方法[14,15]，利用离子辉光放电现象，将活性氮离子渗入材料表面，与基体材料形成含氮固溶体或氮化物，可显著提高材料的表面硬度和耐蚀能力[16]。本文通过离子渗氮对X80钢表面进行改性处理，研究X80钢表面渗氮层及腐蚀产物膜在鹰潭土壤模拟溶液中的腐蚀行为。

2 实验方法

实验材料为X80管线钢20 mm厚热轧钢板，化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.043，Si 0.23，Mn 1.87，P 0.01，Ni 0.23，Mo 0.27，Cu 0.13，Al 0.042，Nb 0.06，V 0.006，Ti 0.017，S 0.0028，Cr 0.025，Fe余量。 利用线切割将钢板切成10 mm×10 mm×3 mm和20 mm×40 mm×3 mm的试样。前者用于表面腐蚀膜的电化学测量，后者用于腐蚀失重实验。每组实验做3个平行试样。样品表面逐级打磨至1200#砂纸，丙酮除油、去离子水清洗，吹干后保存待用。

离子渗氮采用LDMC-30A离子渗氮炉，NH_3为渗氮气源，流量0.5 L/min，气体压力400 Pa，电压650 V，渗氮温度530 ℃，渗氮时间8 h。截面样品使用4%硝酸酒精表面侵蚀，利用Leica金相显微镜观察渗氮层组织。

腐蚀介质选用鹰潭土壤模拟溶液，化学组成 (g/L) 为：$NaHCO_3$ 0.31，KNO_3 0.596，Na_2SO_4 0.28，$CaCl_2$ 0.22，NaCl 0.94，$MgCl_2\cdot 6H_2O$ 0.17。采用去离子水和分析纯化学试剂配制溶液，用冰醋酸调节模拟溶液的pH值为4.7±0.2。将渗氮和相同尺寸的X80管线钢试样分别在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡30，60和90 d后取出。浸泡前用精度为0.001 g的电子天平称量试样的原始质量，腐蚀浸泡后取出失重试样清洗，烘干，用机械及超声方法除去表层腐蚀产物，再次称量试样质量，计算腐蚀速率。采用数码相机对腐蚀表面宏观形貌进行观察，采用TESCAN VEGA3SEM扫描电镜 (SEM) 和BRUKER 129eV能量弥散X射线能谱仪 (EDS) 对腐蚀产物表面微观形貌进行观察并对元素组成进行测量；采用X7000型X射线衍射仪 (XRD) 分析产物膜的相组成。

采用PARSTAT 2273型电化学工作站，在传统的三电极体系中测定浸泡后试样在鹰潭土壤模拟溶液中的极化曲线。工作电极为试件，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为石墨，文中所有电位均相对于SCE而言。极化曲线的扫描速度为0.5 mV/s，测试腐蚀实验时通过恒温水浴控制腐蚀介质的温度为 (25±0.5) ℃。

3 实验结果

图1是X80钢离子渗氮后截面样品的SEM像。渗氮层中白亮层与扩散层界面明显，但扩散层与基体过渡平缓，没有明显分界线。其中，白亮层组织均匀致密，厚度大约有300~500 μm。由于不同原始晶粒取向不同，N在不同晶粒内扩散速度具有各向异性，造成白亮层与扩散层的界面明显弯曲。

图2为X80钢渗氮层与基体X射线衍射图谱的对比。离子渗氮后，X80钢表面形成由ε (Fe_3N) 相和γ' (Fe_4N) 相组成的复合渗氮层，基体Fe峰完全消失。在离子渗氮时，在高压电场作用下，NH_3在Fe的催化下很容易电离出活性氮原子，N渗入铁素体中形成含N的α-Fe；当氮浓度超过饱和极限后，与Fe化合形成间隙相氮化物γ'相；当氮浓度在γ'相中达到饱和后就会生成ε相。ε相是密排六方晶格以Fe_3N为基的固溶体，含氮量在4.55%~11.0%之间；γ'相是面心立方晶格以Fe_4N为基的固溶体，含氮量在5.7%~6.2%之间。

图3和4为渗氮层和X80钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡不同时间的宏观腐蚀形貌对比。试样表面均形成疏松的红色腐蚀产物膜。当红色产物膜脱落

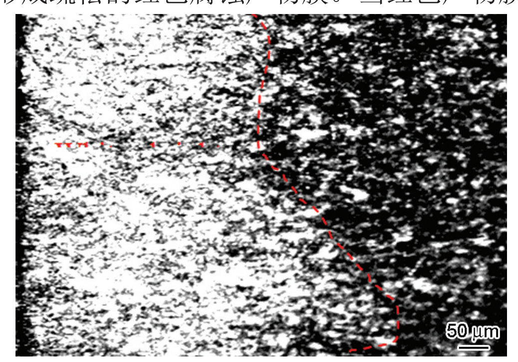


图1 X80钢在530 ℃经离子渗氮8 h后截面样品的SEM像

Fig.1 SEM image of cross section of X80 steel after plasma nitriding at 530 ℃ for 8 h

之后，试样内表面发现有一层较为致密的黑色膜，与基体结合牢固。图5为渗氮层和X80钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡90 d后表面腐蚀产物的EDS图谱对比。图6为渗氮层和X80钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡90d后表面腐蚀产物的XRD图谱对比。两者的EDS和XRD图谱完全相同，红色产物膜均为Fe_2O_3和β-FeO(OH)，内层黑色产物膜为Fe_3O_4，这与文献[17]一致。

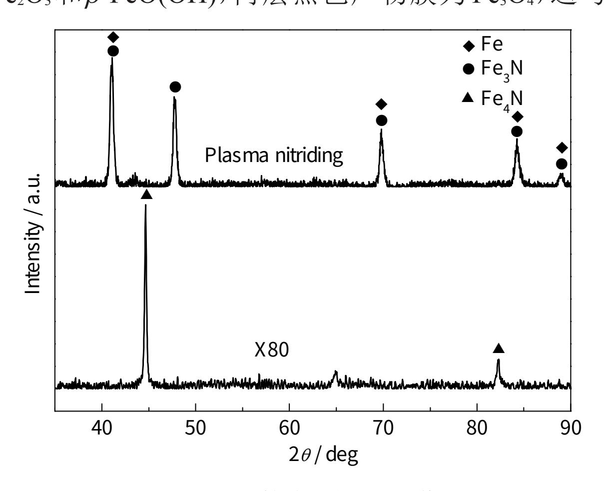


图2 X80管线钢的XRD谱

Fig.2 XRD spectra of the X80 pipeline steel

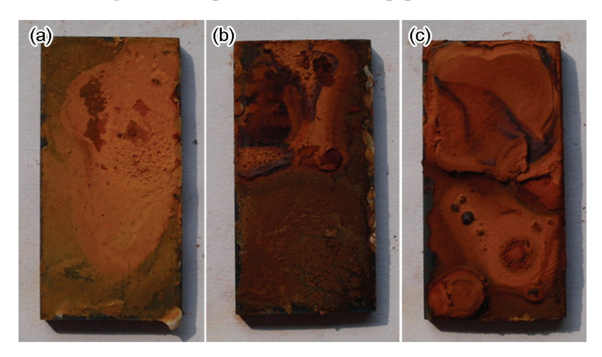


图3 X80钢渗氮层在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡不同时间后的宏观腐蚀形貌

Fig.3 Macroscopic corrosion morphologies of as-plasma nitriding X80 pipeline steels immersed in simulated solution of Yingtan soil for 30 d (a), 60 d (b) and 90 d (c)

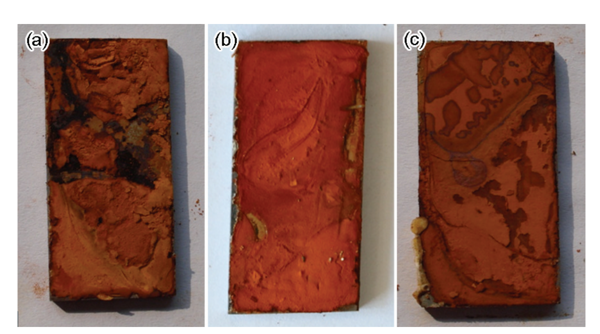


图4 原始X80钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡不同时间后的宏观腐蚀形貌

Fig.4 Macroscopic corrosion morphologies of X80 pipeline steels immersed in simulated solution of Yingtan soil for 30 d (a), 60 d (b) and 90 d (c)

图7和8分别为渗氮层和X80钢在鹰潭土壤模拟溶液浸泡不同时间后形成表面腐蚀产物膜的SEM像。照片中腐蚀产物呈灰白色，疏松的孔隙呈黑色。浸泡初期，譬如30 d时，渗氮样品表面的腐蚀产物呈离散分布，可发现大量孔隙。随浸泡时间增加，譬如60 d时，表面腐蚀产物可部分形成连续膜，孔隙含量降低。随浸泡时间进一步增加，譬如90 d时，表面腐蚀产物基本形成连续膜。X80钢在浸泡30 d时，腐蚀产物离散分布在基体表面，尚不连续，但60 d时腐蚀产物已基本形成连续膜。

试样的腐蚀速率通常可按公式 (1) 计算[18]，即

$$v = \frac{8.76 \times 10^4 W}{St\rho} \tag{1}$$

式中：v为腐蚀速率 (mm/a)，W为腐蚀失重 (g)，S为

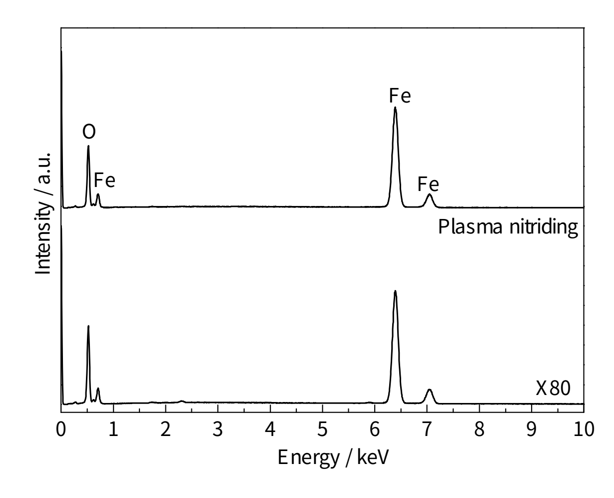


图5 X80钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡90 d后的EDS结果

Fig.5 EDS results of X80 pipeline steel immersed in Yingtan solution for 90 d

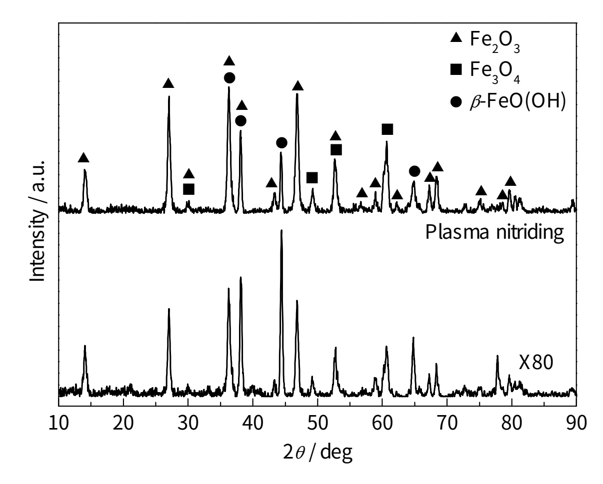


图6 X80钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡90 d后的XRD结果

Fig.6 XRD spectra of X80 pipeline steel immersed in Yingtan solution for 90 d

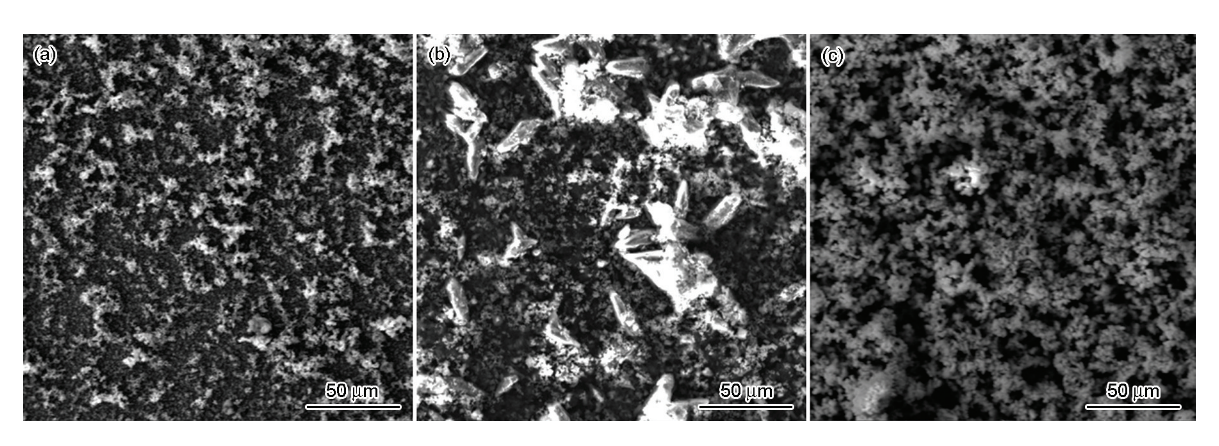


图7 渗氮层在鹰潭土壤模拟溶液中的SEM像

Fig.7 SEM corrosion morphologies of X80 steel as plasma nitriding in Yingtan soil simulation solution for 30 d (a), 60 d (b) and 90 d (c)

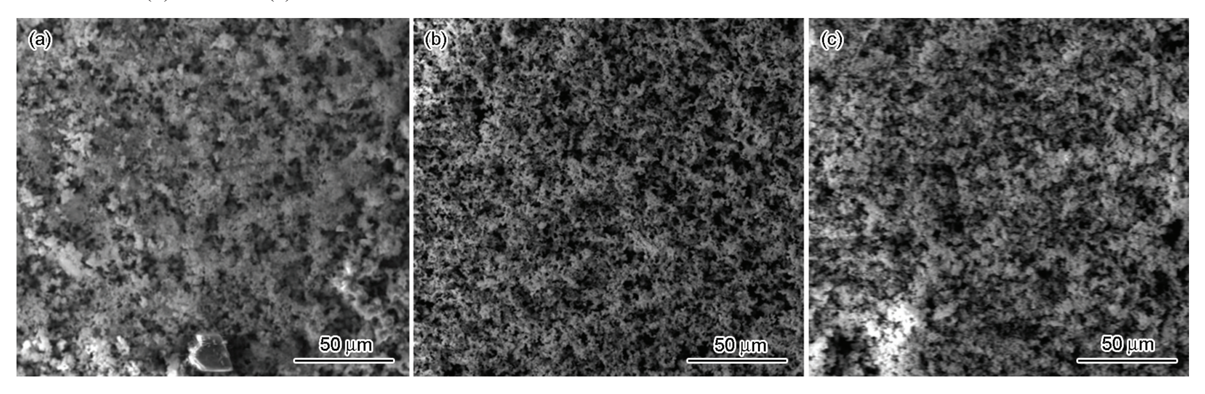


图8 原始X80钢在鹰潭土壤模拟溶液中的SEM像

Fig.8 SEM corrosion morphologies of X80 steel leached in Yingtan soil simulation solution for 30 d (a), 60 d (b) and 90 d (c)

试样表面积 (cm^2)，t为浸泡时间 (h)，ρ为金属的密度 (g/cm^3)。

图9为渗氮层和原始X80钢试样在鹰潭土壤模拟溶液中腐蚀速率随浸泡时间的关系曲线。相同浸泡时间，渗氮层的腐蚀速率明显低于X80钢。随浸泡时间增加，渗氮层的腐蚀速率逐渐增加，但两者之间腐蚀速率差别逐渐减小。当浸泡时间从30 d增至90 d时，其腐蚀速率从0.021加速至0.042 mm/a。X80钢的腐蚀速率先增大后略有减小，浸泡30 d时的腐蚀速率约为0.046 mm/a；浸泡60 d时的腐蚀速率最大，为0.063 mm/a；浸泡90 d时的腐蚀速率略有降低，约为0.058 mm/a。

图10为渗氮层与X80钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡不同时间形成腐蚀产物膜的动电位极化曲线。两种试样的阴极极化曲线形状相似。相同浸泡时间，渗氮层表面腐蚀产物膜的腐蚀电位均远高于X80试样表面腐蚀产物膜，表明渗氮层表面腐蚀产物膜的腐蚀阻力更大。随着浸泡时间的增加，渗氮层表面腐蚀产物膜的极化曲线向右下方移动，表明渗氮层随浸泡时间增加耐蚀性逐渐下降，与X80钢表面腐蚀产物膜的极化曲线基本重合的规律不同。

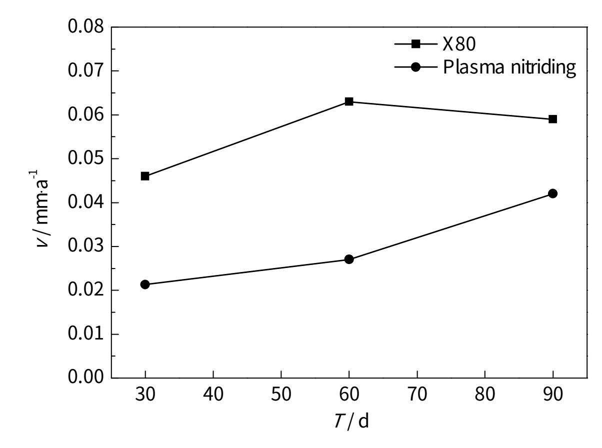


图9 渗氮前后的X80钢试样在鹰潭土壤模拟溶液中腐蚀速率随浸泡时间的关系曲线

Fig.9 Comparison of corrosion rate curves *vs* leaching time relationship between that of as-plasma nitride sample and that of X80 steels immersed in simulated solution of Yingtan soil

利用Tafel外推法对渗氮层与X80钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡不同时间形成腐蚀产物膜的极化曲线拟合结果见表1。

图11为渗氮层和X80钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡不同时间形成腐蚀产物膜的I_{corr}和E_{corr}随浸泡

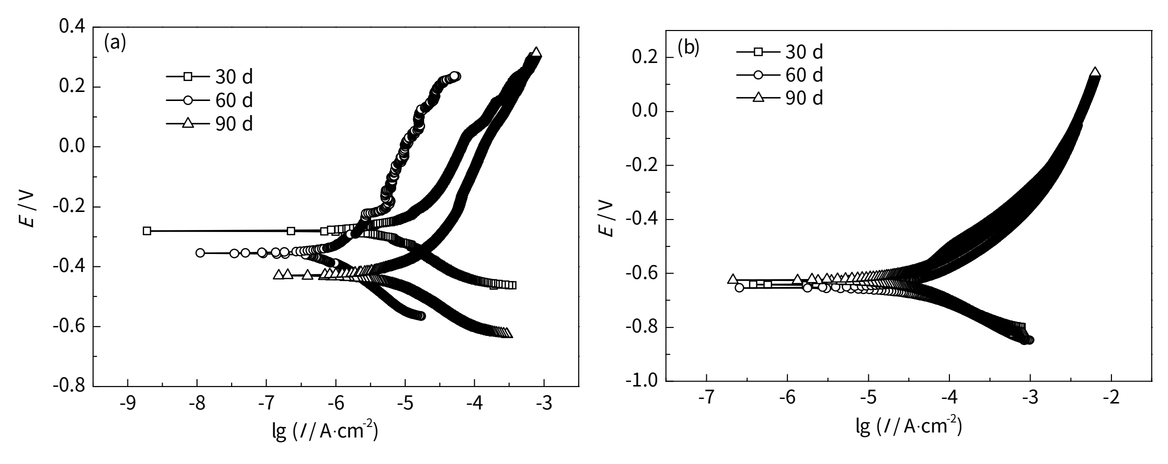


图10 X80钢与渗氮层在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡不同时间后的动电位极化曲线

Fig.10 Potentiodynamic polarization curves of as-plasma nitrided sample (a) and X80 steel (b) in Yingtan soil simulation solution with different leaching time

表1 动电位极化曲线的拟合结果

Table 1 Fitting results of the potentiodynamic polarization curve

Steel	Leaching time / d	I_{corr} μA·cm^{-2}	E_{corr} mV
As-plasma nitriding	30	5.04	−281
	60	8.98	−355
	90	16.94	−430
X80	30	24.96	−642
	60	34.55	−654
	90	26.22	−625

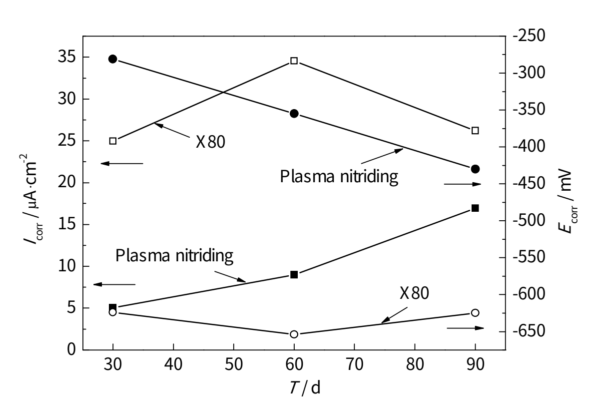


图11 渗氮前后的X80钢试样在鹰潭土壤模拟溶液中I_{corr}和E_{corr}随浸泡时间的关系曲线

Fig.11 Comparison of I_{corr} and E_{corr} curves *vs* leaching time relationship between that of as-plasma nitride sample and X80 steels immersed in simulated solution of Yingtan soil

时间的关系曲线。浸泡相同时间，渗氮样表面腐蚀产物膜的腐蚀电位均高于X80钢表面腐蚀产物膜的腐蚀电位，渗氮样表面腐蚀产物膜的自腐蚀电路密度显著低于X80钢表面腐蚀产物膜。随着浸泡时间增加，渗氮层表面腐蚀产物膜的I_{corr}呈连续递增，E_{corr}向负方向移动，其耐蚀性逐渐下降。浸泡90 d时，渗氮层表面腐蚀产物膜的I_{corr}最大，约为16.94 μA·cm^{-2}，其E_{corr}最负，约为−430 mV，耐蚀性显著降低。X80钢表面腐蚀产物膜的I_{corr}呈现先增大后略有降低的趋势，E_{corr}也先向负方向移动后略有升高，表明X80钢的耐蚀性随浸泡时间的增加非单调增加。浸泡60 d时，I_{corr}最大，约为34.55 μA·cm^{-2}，其E_{corr}最负，约为−654 mV。

4 分析与讨论

在鹰潭土壤模拟溶液中，X80钢表面发生的电化学腐蚀机理如下：

阴极反应：

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2\uparrow \tag{2}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \tag{3}$$

阳极反应：

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \tag{4}$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \tag{5}$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \tag{6}$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4H_2O \tag{7}$$

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeO(OH) + H_2O \tag{8}$$

$$8FeO(OH) + Fe^{2+} + 2e \rightarrow 3Fe_3O_4 + 4H_2O \tag{9}$$

阳极反应生成的$Fe(OH)_2$和FeO(OH)不稳定，$Fe(OH)_2$将继续被氧化为红色的Fe_2O_3，FeO(OH)与Fe^{2+}结合生成黑色的Fe_3O_4[19]。离子渗氮处理使X80钢表面生成了ε相和γ'相。这些氮化物可以显著提高体系的腐蚀电位，使电化学腐蚀反应更难发生[20]。同时，氮化物及钢中固溶的N原子，显著降低钢的自腐蚀电流密度，降低腐蚀反应速度，表面产物膜更薄。

鹰潭土壤模拟溶液中，Cl^-、HCO_3^-和SO_4^{2-}等腐蚀

性离子是引起X80钢腐蚀的主要原因。浸泡初期，腐蚀性离子的侵入引起X80钢表面发生整体腐蚀；随着浸泡时间的增加，表面的腐蚀产物膜增厚并致密，抑制了溶液中Cl^-，HCO_3^-和SO_4^{2-}的穿透能力，对钢基体能起到一定保护作用。

经离子渗氮样品，因表层的氮化物相具有较高的电极电位，腐蚀优先在表面电位较低的碳化物或其他夹杂处发生，形成的腐蚀产物膜不连续、致密性差，易形成微孔和缝隙，不能阻挡腐蚀性离子的侵入，反而加速腐蚀。

5 结论

(1) 离子渗氮处理使X80钢表面生成了ε相和γ'相，在腐蚀初期可以显著提高其腐蚀电位，使电化学腐蚀反应更难发生。氮化物及钢中固溶N原子，在腐蚀初期可显著降低钢的自腐蚀电流密度，降低腐蚀反应速度。

(2) 腐蚀初期，离子渗氮使X80钢的耐蚀性显著提高。在浸泡相同时间，渗氮层的腐蚀速率比X80钢的腐蚀速率小，约为X80钢腐蚀速率的50%。

(3) 随浸泡时间增加，渗氮层的腐蚀速率单调递增，表面形成的腐蚀产物膜致密性差，易形成微孔和缝隙，加速腐蚀。

(4) X80钢渗氮层在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡生成的腐蚀产物膜分为内外两层。外层产物膜呈红色，由Fe_2O_3和β-FeO(OH) 组成，产物间隙大，疏松，容易脱落；内层产物由Fe_3O_4组成，呈黑色，与X80钢基体结合得较为紧密。

参考文献

[1] Zhang L J, Zhang Z, Cao F H, et al. Sturdy of the X70 pipeline steel corrosion in 3.0wt% NaCl solution using electrochemical impedance spectroscopy technique [J]. Acta Metall. Sin. (Eng1. Lett.), 2004, 17(6): 907

[2] 范林, 李晓刚, 杜翠薇等. X80管线钢钝化膜在各种高浓度$NaHCO_3$溶液中的电化学行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(4): 322

[3] Zhou J L, Li X G, Du C W, et al. Passivation process of X80 pipeline steel in bicarbonate solutions [J]. Int. J. Miner. Metall. Mater., 2011, 18(2): 178

[4] Fu A Q, Cheng Y F. Electrochemical polarization behavior of X70 steel in thin carbonate/bicarbonate solution layers trapped under a disbanded coating and its implication on pipeline SCC [J]. Corros. Sci., 2010, 52(7): 2511

[5] Dong C F, Xiao K, Liu Z Y, et al. Hydrogen induced cracking of X80 pipeline steel [J]. Int. J. Miner. Metall. Mater., 2010, 17(5): 579

[6] Liang P, Li X G, Du C W, et al. Effect of hydrogen on the stress corrosion cracking behavior of X80 pipeline steel in Ku'erle soil simulated solution [J]. Int. J. Miner. Metall. Mater., 2009, 16(4): 407

[7] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005

[8] Sosa E, Alvarez R J. Time-correlations in the dynamics of hazardous material pipelines incidents [J]. J. Hazard. Mater., 2009, 165 (3): 1204

[9] Alamilla J L, Espinosa M, Sosa E. Modelling steel corrosion damage in soil environment [J]. Corros. Sci., 2009, 51(11): 2628

[10] 王莹, 俞宏英, 程远等. X80钢在不同土壤模拟溶液中的腐蚀行为 [J]. 材料工程, 2012, (1): 25

[11] 胥聪敏, 霍春勇, 熊庆人等. X80管线钢在酸性土壤模拟溶液中的腐蚀行为 [J]. 机械工程材料, 2009, 33(5): 29

[12] 赵博, 杜翠薇, 刘智勇等. 酸性土壤中的模拟滞留液溶液对X80钢腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(5): 371

[13] 梁平, 王莹. 覆有短期腐蚀产物膜的X80钢的电化学行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(5): 371

[14] Dlaz-Guillen J C. Surface properties of Fe_4N compounds layer on AISI 4340 steel modified by pulsed plasma nitriding [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2013, 29(3): 287

[15] 刘坤吉, 王锡林, 刘庆华. 不锈钢零件表面离子渗氮的研究与应用 [J]. 金属热处理, 2005, 30(4): 55

[16] 徐重. 等离子表面冶金学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008

[17] 梁平, 张云霞, 胡传顺. 腐蚀产物膜对X80钢在库尔勒土壤模拟溶液中腐蚀行为的影响 [J]. 材料工程, 2012, (4): 62

[18] 孙飞龙, 卢琳, 李小刚等. 5052和6061铝合金在中国南海深海环境下的腐蚀行为研究 [J]. 金属学报, 2013, 49(10): 1

[19] 王莹, 梁平, 胡传顺等. 锈层对X80管线钢在鹰潭土壤模拟溶液中腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(3): 208

[20] 冯涛, 杨武虎, 孙永兴. 二次调质离子渗氮工艺参数对35CrMo钢耐蚀性的影响 [J]. 金属热处理, 2012, 37(6): 59

